

*See English Equivalent US 4,391,921*

## MANUFACTURE OF ELASTOMER-LIKE SILICONE SPONGE

**Publication number:** JP59012832

**Publication date:** 1984-01-23

**Inventor:** ROBAATO DEERU JIYONSON

**Applicant:** DOW CORNING

**Classification:**

- **International:** B29C35/00; B29B7/00; B29B15/00; B29C59/00; B29C67/20; C08J9/28; C08J9/30; B29C35/00; B29B7/00; B29B15/00; B29C59/00; B29C67/20; C08J9/00; (IPC1-7): B29D27/00; B29H7/00; B29H7/22; C08J9/00

- **European:** C08J9/28

**Application number:** JP19830114142 19830624

**Priority number(s):** US19820391898 19820625

**Also published as:**



EP0097914 (A1)

US4391921 (A1)

ES8407415 (A)

BR8303384 (A)

EP0097914 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59012832

Abstract of corresponding document: **US4391921**

A method of producing silicone elastomeric sponge is disclosed. The method comprises freezing an aqueous silicone emulsion, then thawing and drying to produce a silicone sponge containing irregular closed cells. The aqueous silicone emulsion comprises water, an anionically stabilized hydroxyl endblocked polydiorganosiloxane, an organic tin compound, and a colloidal silica, the emulsion having a pH of from 9 to 11.5 inclusive. The sponge produced by the method is useful as insulation and gasketing at high and low temperatures.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-12832

⑤Int. Cl. <sup>3</sup> B 29 H 7/22 C 08 J 9/00 // B 29 D 27/00 B 29 H 7/00	識別記号 CFH	庁内整理番号 8117-4F 7438-4F 8316-4F 8117-4F	⑬公開 昭和59年(1984)1月23日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	-------------	--	--

(全 7 頁)

⑩エラストマー性シリコーンスponジの製造方法

⑪特 願 昭58-114142  
 ⑫出 願 昭58(1983)6月24日  
 優先権主張 ⑬1982年6月25日⑭米国(US)  
 ⑮391898  
 ⑯發明者 ロバート・デール・ジョンソン

アメリカ合衆国ノースカロライナ州チャーロット・レット・コート3122

⑪出願人 ダウ・コーニング・コーポレーション  
 アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド(番地なし)  
 ⑭代理 人 弁理士 浅村皓 外2名

明細書

1.発明の名称

エラストマー性シリコーンスponジの製造方法

2.特許請求の範囲

(1) 逐次的に、

(a) 9~11.5の範囲内の水を有し、かつ、本質的に水、平均分子量が10,000よりも大であつて、アニオン的に安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、有機錫化合物、及びコロイドシリカ少なくとも1重量部で構成されるシリコーンエマルションを凍結し、

(b) 固形凍結物品を解凍して湿润状態のエラストマー性スponジ様物品を生成し、そして

(c) 水が除去されてエラストマー性スponジが得られるまで、前記の湿润エラストマー性スponジ様物品を乾燥する、

上記諸工程を行うことを特徴とする、エラストマー性の生成物の製造方法。

(2) 工程(a)において定義されるエマルションに有

機アミン、増粘剤、及びコロイドシリカ以外の充填剤も含ませる、特許請求の範囲(1)に記載の方法。

(3) 10~50重量部の量でコロイドシリカを含ませる、特許請求の範囲(1)に記載の方法。

(4) ポリジオルガノシロキサンがポリジメチルシロキサンであり、そして有機錫化合物がポリジオルガノシロキサン各100重量部ごとに0.1~2重量部の量で含まれるジアルキル錫ジカルボキシレートである、特許請求の範囲(1)に記載の方法。

(5) 工程(a)において定義されるエマルションに有機アミン、増粘剤、及びコロイドシリカ以外の充填剤も含ませる、特許請求の範囲(4)に記載の方法。

(6) 凍結工程(a)に先立ち、エマルションに空気を機械的に混入することをさらに含む、特許請求の範囲(5)に記載の方法。

3.発明の詳細な説明

本発明は、ポリジオルガノシロキサン、コロイドシリカ及び有機錫化合物からなる水性エマルションからシリコーンエラストマー性スponジを製造する方法に関する。

エラストマーのエマルジョンからフォームを製造する方法はタラレー法 ( Talalay process ) として知られている。米国特許第2,432,353号明細書に記載されているように、天然ゴムラテックスを硬化剤と配合し、その後で過酸化水素と混合して発泡させる。発泡している間に混合物をアルミニウム製金型内に注ぎこむ。金型が発泡混合物で満たされた後、-30℃のブライン中に金型を浸漬して金型の内容物を凍結させる。次に金型を真空源につなぎ、発泡凍結した混合物中に-2℃のアルカリ性塩化カルシウムブラインを供給して非可逆的な凝固を起こさせる。次に金型を生蒸気加熱器に移し、その中で125℃に25分間加熱して天然ゴムを加硫する。次いで加硫ずみのフォーム物品を金型から取り出し、洗浄し、遠心抽出してから乾燥する。タラレーは、機械的泡立て、化学的なガスの発生、又はガスもしくは蒸気の物理的放出といった任意の公知方法により、フォームの予備形成を行いうると教示している。

1962年にイー・アイ・デュポン・ド・ニー

シリコーンエマルジョンを凍結し、次に解凍してから乾燥することによってエラストマー性のシリコーンスポンジが製造される。このシリコーンエマルジョンは9~11.5の範囲内のpHを有し、そして水、アニオン的に安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、有機錫化合物、及びコロイドシリカ少なくとも1重量部からなるシリコーンエマルジョンを凍結し、固形凍結物品を解凍して懐糊状態のエラストマー性スポンジ様物品を得、そして(1)水が除去されてエラストマー性スポンジが得られるまで、前記の湿润エラストマー性スポンジ様物品を乾燥する、前記諸工程からなる方法に関するものである。

エマルジョンからフォームを製造する従来の方法に較べ、本発明の方法ははるかに簡単である。本方法は、単にエマルジョンを凍結した後、それを解凍及び乾燥するだけである。従来のフォーム又はスポンジ製造法において必要とされた凝固及び加硫の工程を別に行わなくてすむ。本方法によるスポンジ製造法においては、多くの従来のフォーム及びスポンジ製造法に見られたような、ガス又は蒸気の発生に起因する有毒な蒸気又は汚染物質についての問題がいつさい生じない。

本発明は、(1)9~11.5の範囲内のpHを有し、

マース社 ( E.I. DuPont De Nemours and Co. ( Inc. ) ) によって施行された J.C. カール ( Carl ) 著「ネオプレン ラテックス」 ( Neoprene Latex ) には、特許されたネオプレンラテックスをフォームに変換する方法が記載されている。ラテックス充填剤、硬化剤、促進剤及びフォーム安定化用界面活性剤を混合し、次にこの混合物を烈しくかきまわして空気を吸込ませて泡立てる。なめらかなクリームに仕上がるまでこの泡を攪拌する。次にゲル化剤を加え、泡を型に入れる。泡のゲル化によって生じたフォームは、通常水蒸気にさらすことによつて硬化される。硬化後、フォームを洗浄してから乾燥する。

上記にあげた方法は、ネオプレンラテックスの場合であれば内部ゲル化剤を用い、又天然ゴムラテックスの場合には外部ゲル化剤を用いて泡のゲル化を行い、それによつてフォームを安定化せなくてはならない。良好なフォームを製造するためには、このゲル化工程を慎重に制御することが必要である。

水、平均分子量が10,000よりも大であつて、アニオン的に安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部、有機錫化合物、及びコロイドシリカ少なくとも1重量部からなるシリコーンエマルジョンを凍結し、固形凍結物品を解凍して懐糊状態のエラストマー性スポンジ様物品を得、そして(1)水が除去されてエラストマー性スポンジが得られるまで、前記の湿润エラストマー性スポンジ様物品を乾燥する、前記諸工程からなる方法に関するものである。

エラストマー性シリコーンスポンジを製造する本発明の方法で用いられるエマルジョンの組成は、従来の方法でフォームを製造するのに普通用いられるような物質、例えば凝固剤を別に添加することなく、エマルジョンを凍結し、その後解凍及び乾燥するだけでエマルジョンをスポンジに変形することができる。本発明で用いられるエマルジョンを凍結すると固形の凍結物品を生成することができ、この時点ではエマルジョンの変化が起きる。固形の凍結物品が解凍された際、それはもはや液

体ではない。解凍されたときの凍結物品は、湿润した、エラストマー性スポンジ様物品であり、このものは凍結に用いた容器から取出してもその形態を維持することができる。凍結工程と解凍工程とにより、もとは液体であつたエマルションが堅固なゼリー様の塊状物に変形される。周囲空気にさらすか、又は加熱してこの湿润エラストマー性スポンジ様物品を乾燥すると、硬化したエラストマー性スポンジが得られる。硬化すみのエラストマー性スポンジは不整形の独立気泡で主に構成されている。気泡の性質は、もとのエマルション中ににおける水対固形分比、凍結させるエマルション層の厚さ、及び凍結速度を変えることによつて変化させることができる。もし、エマルションの固形分含有量が低いときには、内蔵された水の重さに耐えうるだけの強さがスポンジにないので、乾燥工程中絶えず湿润物品を支持していくなくてはならない。固形分含有量を高くすると、密度の高いスポンジが生じる。

#### 最終硬化すみスポンジに及ぼす凍結エマルション

厚さがもし20mm程度であると、このよう方法では数日かかる。乾燥処理は、高められた温度のオーブン内で乾燥することによつて促進される。急速に蒸発する水の蒸気圧によつて湿润スポンジが破壊される恐れがあるので、100℃に近い温度に湿润スポンジをさらしてはいけない。湿润スポンジが一部乾燥してその強度が高められた後ならば、温度を上げて乾燥処理をスピードアップすることができる。解凍工程を別個に行わず、固体の凍結物品を直接加熱することにより、解凍工程と乾燥工程とを一つに組合せることもできる。

凍結する前のエマルションに、付加的成分、例えは有機アミン、増粘剤、コロイドシリカ以外の充填剤、ならびに熱安定剤、圧縮硬化剤及び顎料のようなシリコーンエラストマー用の普通の添加剤も含ませることができる。添加剤は、エマルションの出が9~11.5の範囲内に保たれるように選ぶ。また、添加剤は、スポンジの貯蔵安定性及び最終物理的性状に及ぼす作用効果についても考慮しなくてはならない。添加剤は水性エマルシ

ン層の厚さの影響は解明されていない。例えば1mm程度の薄いエマルションのフィルムを凍結すると、硬化層はスポンジでなくて固形のエラストマー性フィルムとなる。10mmよりも厚い層を凍結させれば、硬化層はスポンジとなる。もし厚さ10mm未満のスポンジが所望であれば、それよりも厚い層から切取るか、又は凍結に先立つてエマルション内に空気を機械的に混入し、凍結されるときのエマルションが泡であるようにすればよい。

単に液体エマルションを凍結して容易に得られるスポンジよりも密度の低いスポンジを作りたいときには、エマルションを機械的に攪拌してその中に空気を混入することによつて泡を生成する。次にこの泡を凍結、解凍及び乾燥して密度の低いエラストマー性スポンジを得る。

本発明の方法の最も簡単な態様は、エマルションを凍結して固化させ、周囲気温の下で解凍した後、湿润スポンジが乾燥するまでそれを周囲気温にさらして乾燥させることである。スポンジが主として独立気泡で構成される關係上、スポンジの

シとして、又は微細に分割された乾燥形態で添加することができる。

コロイドシリカ以外の充填剤は、酸性でない半構強用充填剤及び增量用充填剤、例えは硅藻土、石英微粉末、アルカリ粘土、二酸化チタン及び非酸性カーボンナラックであつてよい。

本発明の方法に用いられるエマルションは、水、アニオン的に安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、有機錫化合物及びコロイドシリカからなり、その出は9~11.5の範囲内である。このようエマルションは、

1980年9月9日に発行されたジョンソン (Johnson)、サーム (Saam) 及びシュミット (Schmidt) の米国特許第4,221,688号明細書に記載されている。

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、乳化可能であり、かつ、エマルションから水を除去した後に行われる生成物にエラストマー性状を与えるようなシロキサンである。このようヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン

ンは少なくとも10,000の重量平均分子量( $M_w$ )を有すべきである。例えば5,000～10,000といつた低 $M_w$ 範囲を有するヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンでは強力なエラストマー生成物が得られない。分子量が高くなると、破断点引張り強度及び伸び率がよくなり、 $M_w$ が30,000をこえると好ましい引張り強度及び伸び率が得られ、そして $M_w$ が50,000をこえると最善の引張り強度及び伸び率が得られる。重量平均分子量の最高限度は、乳化が可能であり、かつ、エマルションから水を除去した後に得られる生成物にエラストマー的性状を付与するような最大分子量である。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの重量平均分子量は、最高約1,000,000までは支障ないものと予想される。ヒドロキシル化されたポリジオルガノシロキサンの好ましい $M_w$ は20,000から70,000までの範囲内である。エマルションから水を除去して得られるポリマーの粘度は、25℃において約75ないし約4,000パスカル・

秒、好ましくは25℃において約1,000ないし3,000パスカル・秒である。

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの有機基は、1基当りの炭素原子が7個未満である一価の炭化水素基、及び1基当りの炭素原子が7個未満である2-(過フルオロアルキル)エチル基であつてよい。一価の炭化水素基の例には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、ベンチル、ヘキシル、ビニル、シクロヘキシル、及びフェニルが含まれ、また2-(過フルオロアルキル)エチル基の例には、3,3,3-トリフルオロプロピル及び2-(過フルオロブチル)エチルが含まれる。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンに含まれる有機基の少なくとも50%がメチルであるのが望ましい。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、本質的には炭素原子1個当り2個の有機基を含む線状ポリマーであつて、製造過程で不純物として存在する微量のモノ又はトリオルガノシロキサン基を含んでいてもよい。好ましいヒドロキシル末端封

鎖ポリジオルガノシロキサンはヒドロキシル基で末端封鎖されたポリジメチルシロキサンである。

最も好ましいヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、1966年12月27日に発行されたファインドレー(Findlay)らによる、エマルション中におけるヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの重合法が開示されている米国特許第3,294,725号明細書に記載のアニオン乳化重合法で製造されたポリシロキサンである。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンの別の製造法は、1959年6月23日に発行されたハイド(Hyde)らによる、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとその製法が開示されている米国特許第2,891,920号明細書に記載されている。これらの方針及び他の方法は当業界において公知である。エマルション中に用いられるヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、アニオン的に安定化されたエマルションである。ここで用いた「アニオン的に安定化された」という言葉の意味は、アニオン性の界

面活性剤でヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンがエマルション中に安定化されているということである。

アニオン性の界面活性剤は、界面活性のスルホン酸及びその塩が開示されている前記の米国特許第3,294,725号明細書に教示されているヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン形成用の乳化重合に用いられる界面活性スルホン酸の塩であるのが望ましい。スルホン酸のアルカリ金属塩、特にナトリウム塩が好ましい。スルホン酸の例としてあげられるのは、脂肪族の置換基を有するベンゼンスルホン酸、脂肪族の置換基を有するナフタレンスルホン酸、脂肪族スルホン酸、シリアルキルスルホン酸及び脂肪族の置換基を有するジフェニルエーテルスルホン酸である。

本発明で用いるエマルションの利点の一つは、安定なエマルションを保つのに必要な界面活性剤又は乳化剤が比較的少量ででむことである。アニオン性乳化剤の量はエマルションに対して2重量%未満でよく、この程度の量は、ヒドロキシル末

端封鎖ポリジオルガノシロキサンの製造に用いた乳化重合法で用いたスルホン酸の中和によつてまかうことができる。例えばスルホリシノール酸のアルカリ金属塩、脂肪酸のスルホン化グリセリルエステル、スルホン化された一価アルコールエステルの塩、オレイルメチルタウリドのナトリウム塩のようなアミノスルホン酸のアミド、 $\alpha$ -ナフタレンモノスルホン酸ナトリウムのようなスルホン化された芳香族炭化水素アルカリ塩、ナフタレンスルホン酸とホルムアルデヒドとの縮合生成物、ならびにアンモニウムラウリルスルフェート、トリエタノールアミンラウリルスルフェート及びナトリウムラウリルエーテルスルフェートのような硫酸塩といった他のアニオン性乳化剤を使用することができる。

特に必要というわけではないが、アニオン性乳化剤のほかに所望によつては非イオン性の乳化剤を含ませることができ。このような非イオン性の乳化剤の例として、サボニン、テトラエチレンオキシドのドデシルエーテルのような脂肪酸とエ

チレンオキシドとの縮合生成物、エチレンオキシドとソルビタントリオレエートとの縮合生成物、エチレンオキシドとイソドデシルフェノールとの縮合生成物のような側鎖を有するフェノール系化合物とエチレンオキシドとの縮合生成物、及びエチレンイミン重合体のようなイミン誘導体をあげることができる。

コロイドシリカはエマルジョンの必須成分である。任のコロイドシリカを用いることができる。これらのコロイドシリカは当業界で周知であり、市販されているものが多い。ヒュームドコロイドシリカ及び沈降コロイドシリカを含めて任意のコロイドシリカを用いることができるが、好ましいコロイドシリカは水性媒質中のコロイドシリカとして得られる生成物である。水性媒質中のコロイドシリカは通常安定化された形態、例えばナトリウムイオン、アンモニア又はアルミニウムイオンで安定化されたものとして入手できる。出範囲を9~11.5とするのに付加的成分を特に加えなくとも出条件を満たしうるので、ナトリウムイオン

で安定化された水性コロイドシリカを用いるのが最もよい。ここで用いる「コロイドシリカ」という用語は、粒子直徑が0.0001~0.1 $\mu$ のシリカを意味する。コロイドシリカの直徑は0.001~0.05 $\mu$ であるのが最もよい。ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンとコロイドシリカとの相対的な量は、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン各100重量部に対してコロイドシリカ1~150重量部といつたように広範囲に変動しうる。本発明の方針においては、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン100重量部に対するコロイドシリカの量を10~50重量部とするのが最もよい。

シリコーンエマルジョンは連続した水の相を有し、該水相中にアニオン的に安定化されたヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサン及びコロイドシリカからなる分散相が含まれる。このシリコーンエマルジョンの貯蔵安定性が保たれ、しかもエマルジョンを貯蔵した後でエラストマーに硬化しうるためには、シリコーンエマルジョンの出が9

~11.5の範囲内ではなくてはならない。最も貯蔵安定性を有し、しかもなお貯蔵期間内の任意の時点で周囲条件下におけるエラストマー形成能力を有するシリコーンエマルジョンは、10.5~11.2の範囲内の出を有するものである。

ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン及びコロイドシリカを含むシリコーンエマルジョンを製造した直後に水を周囲条件下で蒸発させた場合には、該エマルジョンから有用なエラストマー生成物が得られない。エマルジョンからエラストマーが形成できるようになるにはエージング期間が必要であるが、このようなエージング期間は最長5ヶ月までの長期に及ぶことがある。有機酸化合物、好ましくはジアルキル錫ジカルボキシレートを添加することにより、エージング期間を1~3日に短縮することができる。エージング期間が終わつた後は、周囲条件下で水を除去することによつてエラストマー生成物を得ることができる。ジアルキル錫ジカルボキシレートは、ヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサン各

100重量部に対して0.1～2重量部の量で使用することができ、約0.25～1.5重量部を用いるのが望ましい。ジアルキル錫ジカルポキシレートにはジアルキル錫ジアセテート、ジアルキル錫ジラウレート及びジオクチル錫ジラウレートが含まれる。好ましいジアルキル錫ジカルポキシレートはジオクチル錫ジラウレートである。

有機アミンを添加することによってエマルジョンの長期貯蔵安定性の改善されることが見いだされた。有機アミンは、炭素、水素及び窒素のほかに酸素も含んでいてよい第一、第二又は第三アミンであつて、必要な量が水に溶けるようなアミンであればよい。このようなアミンにはジエチルアミン、エチレンジアミン、アチルアミン、ヘキシルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、トリエチルアミン及びトリエタノールアミンが含まれる。好ましいアミンはジエチルアミンである。有機アミンは溶剤を使わないので添加してもよく、又は水性エマルジョンとして添加してもよいが、有機アミン添加の過程において、アニオン的に安

物もエマルジョンの形態で加え、所を所要の範囲に調節するのに充分なアミンを加えた後、均一になるまで混合物を攪拌する。増粘剤又は他の付随的な添加剤も攪拌混入させることができる。

10.5～11.2の好ましい出範囲を得るためにには、シロキサンポリマー、コロイドシリカ、有機錫化合物、及びいつさいの付加的成分の混合が終わつた後で出の調節を行うことが通常必要である。出はアミン化合物もしくはアルカリ金属水酸化物、又はそれらの組合せを用いて調節する。好ましいアルカリ金属水酸化物は水酸化ナトリウムである。本発明の目的上「出」という用語は、この目的のために設計された市販のガラス電極をエマルジョン中に浸漬した際に測定される電位を意味する。電極は出10を与える標準パッファー溶液を用いて校正する。

本発明の方法は、エラストマー性シリコーンスポンジを製造するのに有用である。この方法に用いるエマルジョンは廉価な原料で製造でき、単純な処理方法ですみ、一液系であつてしかも貯蔵寿

命化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンエマルジョンの破壊を生じないものを用いなくてはならない。従つて、アミンを水溶液として加えるのが望ましい。

エマルジョンの粘度を調節するための増粘剤を用いることができる。適当な増粘剤は市販されており、9～11.5の出範囲での安定性とエマルジョンに対する増粘効果とを考えて選択する。いくつかの有用な増粘剤の例として、種々のセルロース誘導体、ポリアクリレート及びポリメタクリレートのアルカリ塩、カルポキシレートコポリマーのナトリウム及びアンモニウム塩及びコロイドグレーをあげることができる。

本発明の方法に用いられるエマルジョンを製造するための原料成分子は、任意の適当な手段で一緒に混合することができる。例えば簡単なパッチ操作では、アニオン的に安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジオルガノシロキサンエマルジョンを混合用容器に入れ、コロイド分散液の形態のコロイドシリカをかきませながら加え、有機錫化合

命が長い。本発明の方法に必要な処理方法は簡単であり、容易に入手できる装置が利用できる。生成されるスponジは、硬化製品全般に亘つて主として形状不整の独立気泡を有する。硬化スponジは断熱材及びガスケット材として有用であり、特にシリコーンエラストマーについての既知の操作限界点の範囲内の恒温を高温又は低温にスponジがさらされるような所で用いるのに有用である。独立気泡を有していること、及び高温でも低温でも同じように弾力性を有していることに起因し、不規則な表面を密封するためのガスケット材として用いた場合、低い圧力下においても容易に表面の形どおりになるので、このスponジはガスケット材として常に好適である。

以下、例をあげて本発明の説明を行うが、これらの例は、前記特許請求の範囲の欄に適法に記載された本発明の範囲を限定するものと理解すべきではない。例中に記載の部はすべて重量部である。

#### 例 1

出が約2であり、6.2重量%のポリマーを含む

アニオン的に安定化されたヒドロキシル末端封鎖ポリジメチルシロキサン200部、以下端エマルション (Tin Emulsion) A と称するジオクチル錫ジラウレートの50重量%エマルション2部、及び重量で水中30%の固形分が含まれているナトリウムイオンで安定化されたコロイドシリカ分散液100部を用いて混合物を製造した。このコロイドシリカ分散液は約10のpHを有していた。この分散液を以下コロイドシリカAと称する。

この混合物を室温で48時間かけてエージングした。約569の試料を容器に入れ、-18℃の冷凍器に24時間容器を入れておいた。次に凍結試料を室温で6時間かけて解凍した。この時点における該試料は、水で捺印された硬化ズミのスポンジ状のエラストマーであつた。この硬化ズミのスポンジ状のエラストマーを容器から取出してオーブン中70℃で乾燥した。乾燥後の試料は、非常に小さな気泡を有するきわめて強靭な硬化エラストマー性シリコーンスポンジであつた。

#### 例 2

系の貯蔵寿命を調べるために別の実験を行つた。

A. 例1のアニオン重合のポリジメチルシロキサンエマルション200部、ラクリル酸ナトリウム界面活性剤0.3部、2%水酸化ナトリウム溶液7.6部、コロイドシリカA100部、微細に分割された二酸化チタン10部、モルホリン1部、アクリル系の増粘剤5部及び端エマルションA1部からなる混合物を製造した。このエマルションの粘度は、No. 3のスピンドルを2 rpmで用いてブルックフィールド粘度計で測定した場合に250で6パスカル・秒であつた。

B. 増粘剤としてアクリル系増粘剤の代りにキサンタンガムの薄液体1.5部を用いた以外は混合物Aと同じ混合物を製造した。前記のように測定したこのエマルションの粘度は250において22.3パスカル・秒であつた。

混合物A及びBを製造してから約90日後に、例1で用いた手法に従つてスポンジを製造することによつて両混合物を試験した。きわめて強靭なスポンジが両エマルションから製造された。